

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 86100721.9

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 25 D 3/62**

(22) Anmeldetag: 21.01.86

(30) Priorität: 16.02.85 DE 3505473

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.10.86 Patentblatt 86/44

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**  
Weissfrauenstrasse 9  
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(72) Erfinder: **Kuhn, Werner**  
In der Gartel 35  
D-6458 Rodenbach I(DE)

(72) Erfinder: **Zilske, Wolfgang**  
Ernst-Reuter Strasse 26  
D-6450 Hanau 9(DE)

(54) **Bad zur galvanischen Abscheidung von Gold-Indium-Legierungsüberzügen.**

(57) Hellgelbe, glänzende und duktile Gold-Indium-Legierungsüberzüge, die eine gute Beständigkeit gegenüber Kriechkorrosion durch Silbersulfid aufweisen, erhält man aus galvanischen Bädern, die neben 1 bis 20 g/l Gold in Form von Alkalitetracyanoaurat (III), 0,5–50 g/l Indium in Form eines wasserlöslichen Indiumsalzes, einer Säure und einem Puffer- bzw. Leitsalz noch 0,5 bis 10 mg/l Selen und/oder Tellur enthalten.

1 Degussa Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstraße 9, 6000 Frankfurt am Main

5

Bad zur galvanischen Abscheidung von Gol-Indium-Legierungs-  
überzügen

10

Die Erfindung betrifft ein Bad zur galvanischen Abscheidung von Gold-Indium-Legierungsüberzügen bei pH-Werten kleiner als 3, bestehend aus 1 bis 20 g/l Gold in Form von Alkali- und/oder Ammoniumtetracyanoaurat (III), 0,5 bis 50 g/l Indium in Form eines wasserlöslichen Indiumsalzes, einer Säure und einem Puffer- bzw. Leitsalz.

Die Mitabscheidung von Indium aus galvanischen Gold-elektrolyten führt zu hellgelben Goldschichten, die vor allem in der dekorativen Industrie bei der Vergoldung von Uhrgehäusen, Armbändern, Brillen oder Schmuck angewendet werden. Die Überzüge weisen neben einer guten allgemeinen Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu anderen Goldlegierungsüberzügen eine besonders gute Beständigkeit gegen die Kriechkorrosion von Silbersulfid auf. Die aus schwach sauren Bädern bei pH 3,5 - 5 abscheidbaren Gold-Indium-Legierungsüberzüge (z.B. DE-PS 11 11 897) zeichnen sich durch große Sprödigkeit aus und neigen zur Rißbildung, wodurch die Korrosionsbeständigkeit stark beeinträchtigt wird. Indium wird deshalb mit anderen Metallen wie Nickel oder Kobalt zusammen abgeschieden, was die Beständigkeit gegen die Kriechkorrosion von Silbersulfid beeinträchtigt. Der Indium-Gehalt im Überzug liegt nur bei ca. 1 %.

35

Nach der DE-PS 30 12 999 ist die Mitabscheidung von Indium aus einem stark sauren Gold-elektrolyten auf der Basis von

- 1 Kaliumtetracyanoaurat (III) möglich. Unter den angegebenen Bedingungen werden zwar duktile, aber keine glänzenden Überzüge mit Indiumgehalten von 2 - 3 % erhalten. Durch den Zusatz eines Nickel- oder Kobaltsalzes zum Elektrolyten lassen  
5 sich zwar glänzende Überzüge abscheiden, die jedoch relativ stark grau erscheinen. Ein hellgelber Farbton wird nicht erzielt. Außerdem wird auch hier die Beständigkeit gegen Kriechkorrosion vermindert.
- 10 Diese Bäder enthalten 1 bis 20 g/l Gold in Form von Tetracyanoaurat (III), ein wasserlösliches Legierungsmetallsalz, eine Säure und einen Komplexbildner bei pH-Werten zwischen 0,4 und 2,5.
- 15 Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Bad zur galvanischen Abscheidung von Gold-Indium-Legierungsüberzügen bei pH-Werten kleiner als 3 zu entwickeln, bestehend aus 1 bis 20 g/l Gold in Form von Alkali- und/oder  
20 Ammoniumtetracyanoaurat (III), 0,5 bis 50 g/l Indium in Form eines wasserlöslichen Indiumsalzes, einer Säure und einem Puffer- bzw. Leitsalz, das hellgelbe, glänzende und duktile Überzüge liefert, ohne daß die Kriechkorrosionsbeständigkeit gegenüber Silbersulfid beeinträchtigt wird.
- 25 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß es zusätzlich 0,5 bis 10 mg/l Selen und/oder Tellur in Form von seleniger bzw. telluriger Säure und/oder Alkaliselenit bzw. -tellurit enthält.
- 30 Vorzugsweise enthält das Bad das Indium in Form von Indiumsulfat und als Säure Schwefelsäure. Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn als Puffer- bzw. Leitsalze Ammoniumsulfat, Sulfaminsäure, aliphatische und/oder aro-  
35 matische Sulfonsäuren eingesetzt werden. Besonders bewährt haben sich Gemische aus 10 bis 150 g/l Ammoniumsulfat mit 10 bis 150 g/l Sulfaminsäure, Toluolsulfonsäure und/oder 2-Hydroxiethansulfonsäure.

<sup>1</sup> Vorzugsweise betreibt man das Bad bei pH-Werten zwischen 0,4 und 2,5, Temperaturen zwischen 20 und 70° C und Stromdichten von 0,2 bis 5 A/dm<sup>2</sup>, insbesondere bei Temperaturen zwischen 50 und 60° C und Stromdichten zwischen 1 und 3 A/dm<sup>2</sup>.

Die im Bad enthaltenen Selen- oder Tellurverbindungen bewirken nicht nur die Abscheidung hochglänzender Überzüge, sondern wirken sich auch in nicht zu erwartendem Maße positiv auf andere Bad- und Überzugseigenschaften aus. So wird es möglich, Gold- Indium-Legierungsüberzüge mit mindestens 10 Gew. % Indium abzuscheiden, die hellgelb sind und in der Farbskala nach DIN 8238 zwischen 0 und 1N liegen.

<sup>15</sup> Überraschend war ferner, daß die Stromausbeute der Bäder unter Berücksichtigung des Indiumanteils nahezu 100 % beträgt, während ohne Selen- oder Tellur-Zusatz nur Stromausbeuten zwischen 10-20 %, je nach Badtemperatur, Stromdichte und Goldgehalt erhalten werden.

Die Überzüge sind trotz des hohen Indiumgehaltes sehr duktil und können als stabile Folien isoliert werden.

Außerdem sind sie gegen die Kriechkorrosion von Silbersulfid beständig, d.h. bei Silber oder einer Silberschicht als Unterlage breitet sich auf der darüberliegenden Gold-Indium-Schicht Silbersulfid nicht aus.

<sup>30</sup> Zusätzlich wirkt sich die Verwendung einer geeigneten Sulfonsäure vorteilhaft aus. Im Vergleich zu einem reinen Sulfatbad werden glänzende Überzüge in einem breiteren Stromdichtebereich erhalten.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden:

### 1 Beispiel 1

Ein Bad wird durch Auflösen folgender Bestandteile hergestellt:

- 5 9,1 g Indiumsulfat werden in ca. 100 ml Wasser und 12 ml Schwefelsäure (98 %-ig) durch Erhitzen gelöst. Nach Verdünnung auf ca. 500 ml werden je 50 g Ammoniumsulfat und Hydroxiethansulfonsäure-Na-Salz sowie 3,2 mg selenige Säure zugegeben und gelöst.
- 10 Nach Zusatz von 13,8 g Kaliumtetracyanoaurat (III), wird auf 1 Liter verdünnt und der pH-Wert mit Schwefelsäure oder Ammoniaklösung auf 1,1 eingestellt. Auf einer Kathode aus poliertem Kupferblech wird nun in dem auf 55° C erwärmten
- 15 Bad bei einer Stromdichte von 2 A/dm<sup>2</sup> in 14 min eine ca. 5 µm dicke glänzende, blaßgelbe Goldlegierungsschicht abgeschieden. Der Überzug enthält 9,8 % In. Die Kupferunterlage wird mit 3:1 verdünnter Salpetersäure aufgelöst und es bleibt eine duktile Goldfolie zurück, die auch beim
- 20 Knicken nicht bricht.

### Beispiel 2

- Entsprechend Beispiel 1 wird ein Bad aus folgenden Bestand-
- 25 teilen angesetzt:

- |         |      |                             |
|---------|------|-----------------------------|
| 18,2    | g/l  | Indiumsulfat                |
| 100     | g/l  | Ammoniumsulfat              |
| 75      | g/l  | Sulfaminsäure               |
| 6,5     | mg/l | selenige Säure              |
| 30 18,8 | g/l  | Kaliumtetracyanoaurat (III) |

- Der pH-Wert wird auf 1,0 eingestellt und das Bad auf 60° C erwärmt. Auf einem glanzvernickelten Kupferblech wird bei einer Stromdichte von 3 A/dm<sup>2</sup> in 5 min eine 2,8 µm dicke
- 35 glänzende Goldlegierungsschicht abgeschieden, die 11 Gew.% Indium enthält.

**1 Beispiel 3**

Entsprechend der Ansatzweise im Beispiel 1 wird ein Bad aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

- 5 9,1 g/l Indiumsulfat
- 50 g/l Ammoniumsulfat
- 50 g/l Toluolsulfonsäure
- 6,3 mg/l Kaliumtellurit
- 13,8 g/l Kaliumtetracyanoaurat (III)

10 Der pH-Wert wird auf 1,3 eingestellt. Bei einer Badtemperatur von 50° C wird auf einer Kathode aus glanzvernickeltem Kupferblech bei einer Stromdichte von 1 A/dm<sup>2</sup> in 10 min eine 2,7 um dicke glänzende Goldlegierungsschicht abge-  
15 schieden, die 9,1 % Indium enthält.

20

25

30

35

1 Degussa Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstraße 9, 6000 Frankfurt am Main

5

10

Patentansprüche:

- 15 1. Bad zur galvanischen Abscheidung von Gold-Indium-Le-  
gierungsüberzügen bei pH-Werten kleiner als 3, bestehend  
aus 1 bis 20 g/l Gold in Form von Alkali- und/oder  
Ammoniumtetracyanoaurat (III), 0,5 bis 50 g/l Indium in Form  
eines wasserlöslichen Indiums Salzes, einer Säure und  
20 einem Puffer- bzw. Leitsalz,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es zusätzlich 0,5 bis 10 mg/l Selen und/oder Tellur  
in Form von seleniger bzw. telluriger Säure und/oder  
Alkaliselenit bzw. -tellurit enthält.  
25
2. Bad nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es das Indium in Form von Indiumsulfat und als Säure  
Schwefelsäure enthält.  
30
3. Bad nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als Puffer- bzw. Leitsalze Ammoniumsulfat, Sulfamin-  
35 säure, aliphatische und/oder aromatische Sulfonsäuren  
eingesetzt werden.

1 4. Bad nach Anspruch 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß es 10 bis 150 g/l Ammoniumsulfat und 10 bis 150 g/l  
5 Sulfaminsäure, Toluolsulfonsäure und/oder 2-Hydroxiethan-  
sulfonsäure enthält.

5. Bad nach Anspruch 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß es einen pH-Wert von 0,5 bis 2,5 aufweist.

10

15

20

25

30

35



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0198998

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 0721

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                     |                                           |                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4) |
| Y, D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | EP-A-0 037 535 (DEGUSSA)<br>* Beispiel 4; Patentansprüche 1-9<br>*                  | 1, 2, 3,<br>4, 5                          | C 25 D 3/62                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | EP-A-0 119 424 (DEGUSSA)<br>* Patentansprüche 1-4 *                                 | 1, 2, 3,<br>4, 5                          |                                           |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | FR-A-2 538 816 (OMI)<br>* Patentansprüche; Beispiel 1 *                             | 1, 2, 3,<br>4, 5                          |                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | CH-A- 418 085 (PILOT MAN-NEN HITSU)                                                 |                                           |                                           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                     |                                           | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                     |                                           | C 25 D 3/62<br>C 25 D 3/48                |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                     |                                           |                                           |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                     | Abschlußdatum der Recherche<br>19-06-1986 |                                           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                     | Prüfer<br>VAN LEEUWEN R.H.                |                                           |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                                                     |                                           |                                           |